

Full Text

AN 2001:280710 CAPLUS

DN 134:319472

TI Grinding aids for use in silicone wafer polishing slurry containing colloidal silica

IN Mizutari, Takeaki; Komiya, Kaoru

PA Asahi Denka Kogyo K. K., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

PATENT NO.

KIND

DATE

APPLICATION NO.

DATE

PI JP 2001110760

A2

20010420

JP 1999-282893

19991004

PRAI JP 1999-282893

AB The grinding aids are of HO(PO)_a(EO)_b(PO)_cH block copolymers (EO = ethylene oxide; PO = propylene oxide, a, b, c ≥ 1) which are included for improving the stability of silica dispersion.

Mizutari et al.

DERWENT-ACC-NO: 2001-505237

DERWENT-WEEK: 200202

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polishing assistant for silicon wafer, consists of a block polyether

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI DENKA KOGYO KK[ASAE]

PRIORITY-DATA: 1999JP-0282893 (October 4, 1999)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2001110760 A	April 20, 2001	N/A	006	H01L 021/304

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2001110760A	N/A	1999JP-0282893	October 4, 1999

INT-CL (IPC): B24B037/00, B24B057/04 , C09K003/14 , H01L021/304

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2001110760A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A polishing assistant for a silicon wafer consists of a block polyether.

DETAILED DESCRIPTION - The block polyether of formula (1).

HO-(EO)*d*-(PO)*e*-(EO)*f*-H (1)

EO = oxyethylene;

PO = oxypropylene;

a, b, c = 1 or greater.

USE - The polishing assistant is suitably used for mirror surface polishing for the silicon wafer in production processes for a semiconductor.

ADVANTAGE - The polishing assistant yields an abrasive solution having superior polishing performance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLISH ASSIST SILICON WAFER CONSIST BLOCK POLYETHER

DERWENT-CLASS: A25 A88 P61 U11

CPI-CODES: A05-H03; A05-H04; A12-E07C; A12-H;

EPI-CODES: U11-C06A1A;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING: Polymer Index [1.1] 018 ; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47 ; R00370 G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D83 F47 ; H0022 H0011 ; H0066 H0044 H0011 ; P0055 ; P0975*R P0964 F34 D01 D10

Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; Q9999 Q6600 ; Q9999 Q9110 ; Q9999 Q7476 Q7330

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2001-151877

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2001-374880

PAT-NO: JP02001110760A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001110760 A
TITLE: POLISHING ASSISTANT FOR SILICON WAFER
PUBN-DATE: April 20, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MIZUTARI, TAKEAKI	N/A
KOMIYA, KAORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ASAHI DENKA KOGYO KK	N/A

APPL-NO: JP11282893
APPL-DATE: October 4, 1999

INT-CL (IPC): H01L021/304 , B24B037/00 , B24B057/04 , C09K003/14

ABSTRACT:

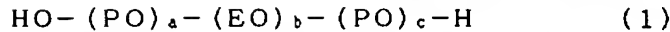
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a higher-performance polishing liquid for a silicon wafer so as to meet the needs in the semiconductor industry where a higher accuracy and higher quality of silicon wafer is required accompanying its development.

SOLUTION: A polishing assistant for a silicon wafer consisting of block polyether expressed by the following general formula: HO-(PO)*a*-(EO)*b*-(PO)*c*-H (in the formula, EO expresses an oxyethylene group, and PO expresses an oxypropylene group, and *a*, *b*, and *c* express numbers of one or over), and a polishing agent composition for a silicon wafer including it are provided. Using this polishing assistant will produce polishing liquid which is more excellent in polishing performance such as surface flatness, polishing speed, etc., without haze occurring on the surface of the wafer.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

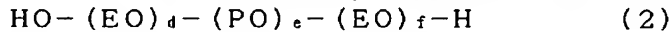
【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】 下記の一般式(1)



(式中、EOはオキシエチレン基を表わし、POはオキシプロピレン基を表わし、a、b及びcは1以上の数を表わす。)で表わされるブロック型ポリエーテルからなるシリコンウェハー用研磨助剤。

【請求項2】 一般式(1)で表わされるブロック型ポリエーテルの分子量が、1,000~10,000であ※



(式中、EOはオキシエチレン基を表わし、POはオキシプロピレン基を表わし、d、e及びfは1以上の数を表わす。)で表わされるブロック型ポリエーテルを含有する請求項1乃至3の何れか1項に記載のシリコンウェハー用研磨助剤。

【請求項5】 請求項1乃至4の何れか1項に記載のシリコンウェハー用研磨助剤及びコロイダルシリカを含むシリコンウェハー用研磨剤組成物。

【請求項6】 請求項5に記載のシリコンウェハー用研磨剤組成物を用いるシリコンウェハーの研磨方法。

【請求項7】 請求項6に記載のシリコンウェハーの研※磨方法により研磨されたシリコンウェハー。

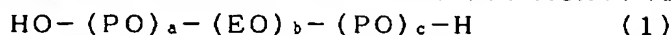
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の製造工程でのシリコンウェハーの鏡面研磨に好適に使用されるシリコンウェハー用研磨助剤に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体用シリコンウェハーの鏡面研磨工程には、シリコンインゴットから切断によって、シリコンをウェハー状に切り出した際に生じる切断歪層及び表面うねりを除去するラッピング工程(粗研磨)と、ラッピング工程を経たラップドシリコンウェハーを、目的とする表面精度に仕上げるポリッシング工程(精密研磨工程)がある。又、後者のポリッシング工程には、大体の精度に仕上げる1次ポリッシング工程(1次研磨工程)と、目的とする表面精度に仕上げるファイナルポリッシング工程(最終研磨工程)に分別され、場合によっては1次ポリッシング工程を2つに分け、1次、2次ポリッシング工程と称する場合もある。従来、シリコンウェハーの研磨剤としてはコロイダルシリカや酸化セリウムが一般的に使用されてきた。しかし、コロイダルシリカ研磨液や酸化セリウム研磨液のみを用いて研磨を行うと、★



(式中、EOはオキシエチレン基を表わし、POはオキシプロピレン基を表わし、a、b及びcは1以上の数を表わす。)で表わされるブロック型ポリエーテルからなるシリコンウェハー用研磨助剤である。

【0005】

【発明の実施の形態】一般式(1)において、EOはオキシエチレン基を表わし、POはオキシプロピレン基を☆

※る請求項1に記載のシリコンウェハー用研磨助剤。

【請求項3】 一般式(1)中のEO及びPOの重量比が、EO:PO=5:95~60:40であるブロック型ポリエーテルからなる請求項1又は2に記載のシリコンウェハー用研磨助剤。

【請求項4】 更に、下記の一般式(2)

10★研磨工程終了時にシリコンウェハーの表面にヘイズ(曇り)が生じるという問題がある。又、パウダー状シリカを研磨剤として用いるとヘイズは発生しにくい、パウダー状シリカを水溶液に均一に分散させる工程が新たに必要となり、更に、静置しておくパウダー状シリカが沈殿するために常に研磨液を攪拌している必要があった。特開平2-125413号公報、特開昭61-209909号公報、特開昭61-209910号公報等には、コロイダルシリカを用いたシリコンウェハー研磨剤及び研磨方法の改良法が提案されているが、根本的な問題の解決にはなっていないのが現状であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの問題を解決すべく、従来から、コロイダルシリカ等のシリコン研磨液に添加する研磨助剤が検討されてきた。例えば、特開平4-291722号公報には、コロイダルシリカ及び特定のHLB値を示す非イオン界面活性剤を含むシリコンウェハー用研磨剤が開示されている。特開平4-291723号公報には、コロイダルシリカ及び特定のアニオン界面活性剤を含むシリコンウェハー用研磨剤が開示されている。これらの界面活性剤は、研磨液の表面張力を調整して、研磨時に研磨されるシリコンウェハーの研磨表面に研磨液を十分保持させるために使用されていた。しかし、半導体産業の発展の結果、より高精度、高品質のシリコンウェハーが求められるにつれ上述のような界面活性剤ではヘイズの防止はできるが研磨表面の平坦さや研磨速度等の研磨助剤としての性能が不十分であることが指摘されはじめた。

【0004】

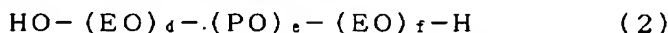
【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは鋭意検討し、特定の構造を有するポリエーテルが従来の研磨助剤より優れた性能を示すことを発見し本発明を完成させた。即ち、本発明は、下記の一般式(1)

☆表わす。a、b及びcは1以上の数を表わす。a、b及びcの好ましい値の範囲は、一般式(1)で表わされるブロック型ポリエーテルの分子量及びHLB等によって相関的に変化するので一概には言えないが、a+c及びbはそれぞれ通常は2~500程度、更に好ましくは10~100程度である。一般式(1)で表わされるブロック型ポリエーテルは、エチレンオキサイドをbモル重

合させて得られたポリエチレングリコールに、プロピレンオキシドをa+cモル付加させることにより得ることができる。この際、ベースとなるポリエチレングリコールの分子量や、付加させるプロピレンオキシドの量等により、得られるブロック型ポリエーテルの物性、例えば、表面張力、親水性等を制御することができるので、研磨されるシリコンウェハ―や研磨する方法に適したブロック型ポリエーテルを選択して使用することが可能である。

【0006】又、一般式(1)で表わされるブロック型ポリエーテルの分子量は特に限定されないが、あまり小さすぎると、研磨液の表面張力を調整する効果等が不十分になり、あまり大きすぎると、一般式(1)で表わされるブロック型ポリエーテルの粘度が上昇しすぎるため、1,000~10,000が好ましい。一般式

(1)で表わされるブロック型ポリエーテルは、1種を単独で使用することは勿論、a、b又はcの値が異なる*



一般式(2)において、d、e及びfは1以上の数を表わす。d、e及びfの好ましい値の範囲は、一般式

(2)で表わされるブロック型ポリエーテルの分子量及びHLB等によって相関的に変化するので一概には言えないが、d+f及びeがそれぞれ通常は2~500程度、更に好ましくは10~100程度である。一般式(2)で表わされるブロック型ポリエーテルは、プロピレンオキシドをeモル重合させて得られたポリプロピレングリコールに、エチレンオキシドをd+fモル付加させることにより得ることができる。

【0008】又、一般式(1)で表わされるブロック型ポリエーテルに、更に、例えば、プロピレングリコール、エチレングリコール、ブタンジオール等のグリコール系溶剤を添加すると、研磨液の粘度を下げ、又、コロイダルシリカ等の水分散シリカの分散性を向上させるので好ましい。ブロック型ポリエーテルとグリコール系溶剤を併用する場合は、ブロック型ポリエーテルを、ブロック型ポリエーテルとグリコール系溶剤からなる組成物の全量に対して60~99重量%、グリコール系溶剤を組成物全量に対して1~40重量%とすることが好ましい。

【0009】上記の本発明のシリコンウェハ―用研磨助剤は、通常、研磨剤である水分散シリカに添加して使用される。水分散シリカとしては、例えば、水分散パウダーシリカ、コロイダルシリカ等が挙げられるが、中でもpH8~12に調整されたアルカリ性コロイダルシリカが好ましい。アルカリ性コロイダルシリカの中でも、平※

*2種以上のブロック型ポリエーテルを使用することができ、研磨液の表面張力や親水性等を微調整したい場合は、2種以上を併用して使用することが好ましい。一般式(1)で表わされるブロック型ポリエーテルの中でも、シリコンウェハ―を研磨する研磨液に特に好ましい表面張力を与えるものは、EO及びPOの重量比がEO:PO=5:95~60:40であるブロック型ポリエーテルである。このようなブロック型ポリエーテルを使用した場合は、研磨液にシリコンウェハ―を研磨するのに特に適した表面張力を与えることができるので、ヘイズが無く、研磨表面が平滑・平坦なシリコンウェハ―を得ることができ、その結果高性能の半導体素子が得られる。

【0007】更に、一般式(1)で表わされるブロック型ポリエーテルは、次の一般式(2)で表わされるブロック型ポリエーテルと併用することができる。

※均粒子径は7~100μmのものが好ましく、アルカリ性コロイダルシリカの濃度は20~60重量%が好ましい。

【0010】本発明のシリコンウェハ―用研磨助剤の添加量は特に限定されないが、水分散シリカの固形分に対して0.005~5重量%添加することが好ましい。その他、本発明のシリコンウェハ―研磨助剤は、メタノール、エタノール、2-プロパノール等の低級アルコール；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等の低級アルコールのアルコキシレート；高級アルコールのアルキレンオキシド付加物等の界面活性剤と併用することができる。本発明のシリコンウェハ―研磨助剤は、シリコンウェハ―のラッピング工程又はポリッシング工程の何れにも使用することができる。研磨液の表面張力を適切な値に調整することができるため、シリコンウェハ―上にヘイズが無く、表面が平滑・平坦なシリコンウェハ―を得ることができ、その結果高性能の半導体素子が得られる。

【0011】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中、%は特に記載が無い限り重量基準である。評価試験に用いた本発明の研磨助剤及び比較品は以下のとおりである。

【0012】

【表1】

表1

		ポリエーテル (A)			ポリエーテル (B)			フッ素 グラファイト (%)
		a+c	b	配合量 (%)	a+c	b	配合量 (%)	
本 発 明 品	1	29	26	80	32	13	20	
	2	29	28	60	32	13	40	
	3	29	26	80	31	7	20	
	4	29	26	70	35	24	30	
	5	26	15	85	53	13	15	
	6	26	15	100				
	7	53	47	70	32	13	30	
	8	53	47	80	31	7	20	
	9	29	26	55	35	24	45	
	10	29	26	60	32	13	20	20
	11	17	15	70	32	13	30	

【0013】

* * 【表2】

表2

		ポリエーテル (A)			ポリエーテル (C)			フッ素 グラファイト (%)
		a+c	b	配合量 (%)	d+f	e	配合量 (%)	
	12	29	26	70	9	34	30	
	13	32	13	20	33	37	60	20
	14	53	13	35	33	37	65	

【0014】※：表1及び表2において、ポリエーテル (A) 及び (B) は一般式 (1) で表わされるブロック型ポリエーテルであり、ポリエーテル (C) は一般式 (2) で表わされるブロック型ポリエーテルである。

【0015】

比較品1 アルミン酸ナトリウム

比較品2 ラウリルスルホン酸ナトリウム

比較品3 ノニルフェノールエチレンオキサイド10モル付加物

比較品4 (ブランク)

【0016】(実施例1) コロイダルシリカとしてアデライトAT-30S (商品名、旭電化工業製、平均粒子径7~10 μ m、シリカ固形分30%) を用い、これを※

※水でシリカ固形分5.0%に希釈した。これに、前記本発明の研磨助剤及び比較品をシリカ固形分に対して0.1% (比較品1は1.0%) 添加し、よく攪拌して均一化して希釈研磨液とした。これらの希釈研磨液を使用して、スライシングした4インチのシリコンウェハー100枚についてラッピング処理を行った。ラッピング処理後、100枚のシリコンウェハーについて、ウェハーの擦り傷、ウェハーの割れ、ウェハーの微小表面クラックの各不良項目に該当するものの枚数を数えた。その結果を表3に示す。

【0017】

【表3】

表3

	擦り傷 (枚)	割れ (枚)	クラック (枚)
本発明品 1	0	0	0
本発明品 2	0	0	0
本発明品 3	1	0	0
本発明品 4	1	0	0
本発明品 5	1	0	0
本発明品 6	0	0	0
本発明品 7	0	0	0
本発明品 8	1	0	0
本発明品 9	0	0	0
本発明品 10	1	0	0
本発明品 11	1	0	0
本発明品 12	1	0	0
本発明品 13	1	0	0
本発明品 14	1	0	0
比較例 1	5	5	4
比較例 2	6	4	3
比較例 3	3	5	4
比較例 4	9	10	10

【0018】(実施例2)コロイダルシリカとしてアデライトAT-30S(商品名、旭電化工業製、平均粒子径7~10 μ m、シリカ固形分30%)を用い、これを水でシリカ固形分5.0%に希釈した。これに本発明の研磨助剤及び比較品をシリカ固形分に対して0.1% (比較品1は1.0%)添加し、よく攪拌して均一化して希釈研磨液とした。この希釈研磨液を以下の条件でポリッシングマシンに流し込み、1次ポリッシング工程を経た1次ポリッシングシリコンウェハーを研磨した。

【0019】<条件>

ポリッシングマシン：LPH-15改良機(ラップマスター製)

ポリッシング盤直径：15インチ

加工圧力：100g/cm²

加工温度：30℃

加工液供給量：10リットル/時間

加工時間：1時間

加工枚数：1枚

ポリッシャー：SUPREME RN-H(ローデル・ニッタ製)

上記条件下でファイナルポリッシングを行い、終了後、ウェハー表面を乾燥させないように注意して過酸化水素*

*一アンモニア溶液で80℃でRCA洗浄した。洗浄後、クイックダンプ洗浄を行い、スピンドライヤーで乾燥させた。乾燥後、以下の評価を行った。

【0020】評価1：ヘイズの有無

グリーンベンチ内でハロゲン平行光(超高輝度検査用照明装置U1H-1H、インテック製)のウェハー表面からの反射を目視で観察し、ヘイズの発生を観察した。

評価2：表面粗さ

研磨ウェハーの表面粗さを光学干涉式粗さ計(WYKO TOPO-3D、WYKO製、250 μ m)で平均2乗粗さを測定した。

評価3：平坦度

研磨ウェハーの表面平坦度、即ち研磨ウェハーの最大厚さと最小厚さの差(TTV)を、TTV測定装置(ADEマイクロスキャン8300、ADE製)により測定した。

40 評価4：研磨速度

研磨中のシリコンウェハーの研磨速度を研磨後のウェハーの膜厚減を7×7点測定し算出した。これらの評価結果を表4に示す。

【0021】

【表4】

表4

	ヘイズ	表面粗さ (nm)	平坦度 (μm)	研磨速度 ($\mu\text{m}/\text{分}$)
本発明品 1	無し	0.15	0.39	2.4
本発明品 2	無し	0.22	0.38	2.9
本発明品 3	無し	0.24	0.55	3.3
本発明品 4	無し	0.28	0.44	1.9
本発明品 5	無し	0.30	0.41	2.5
本発明品 6	無し	0.17	0.52	2.2
本発明品 7	無し	0.22	0.33	3.0
本発明品 8	無し	0.29	0.32	3.4
本発明品 9	無し	0.20	0.60	3.0
本発明品 10	無し	0.27	0.30	2.9
本発明品 11	無し	0.25	0.27	2.7
本発明品 12	無し	0.31	0.51	2.8
本発明品 13	無し	0.42	0.46	3.5
本発明品 14	無し	0.30	0.45	2.9
比較例 1	無し	0.88	1.42	0.8
比較例 2	無し	0.91	1.33	0.7
比較例 3	無し	0.94	1.34	0.9
比較例 4	無し	1.24	2.04	1.4

【0022】以上の実施例の各評価結果から、本発明の研磨剤を使用した研磨液は、アニオン界面活性剤（比較品2）、非イオン界面活性剤（比較品3）を使用した研磨液に比べて、シリコンウェハの割れや擦り傷がなく、表面粗さ、平坦度、研磨速度等に優れていることが*

*分かる。

【0023】

【発明の効果】本発明の効果は、より研磨性能の優れた研磨液を与える新規なシリコンウェハ研磨剤を提供したことにある。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C09K 3/14

識別記号

550

FI

C09K 3/14

テマコード(参考)

550C